



(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

(3) b5
Opposition against the
European Patent 1 033 347 B1
Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.

Dr. Nicolaus ter Meer
Document D5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61118311 A

(43) Date of publication of application: 05.06.86

(51) Int. Cl. A61K 7/02

(21) Application number: 59238763

(22) Date of filing: 12.11.84

(71) Applicant: TEIKOKU KAKO KK

(72) Inventor: NAGAOKA KAZUYOSHI
TSUBOMOTO NAOTO

(54) MAKEUP COSMETIC CONTAINING SPHERICAL
TITANIUM OXIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: A makeup cosmetic having improved spread without damaging adhesivity and high covering properties, obtained by blending a makeup cosmetic with spherical titanium oxide having specific particle diameter.

CONSTITUTION: A makeup cosmetic is blended with preferably 0.5W50 wt.% spherical titanium oxide having

0.1W50 μ m, preferably 1W20 μ m to give a cosmetic having improved adhesivity to the skin, hardly causing makeup col lapse, having improved spread on the surface of the skin, a smooth feeling on the skin, and improved covering properties. The spherical titanium oxide can be produced by spray drying of titania sol, titanium oxide for pigment can be blended with the titania sol in that case, and it improves hiding -power more.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-118311

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月5日

A 61 K 7/02

7306-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 球状酸化チタンを含有してなるメイクアップ化粧料

⑮ 特 願 昭59-238763

⑯ 出 願 昭59(1984)11月12日

⑰ 発 明 者 永 岡 一 義 奈良県生駒郡斑鳩町竜田北4丁目5-3

⑱ 発 明 者 坪 本 直 人 大阪市大正区鶴町1丁目14番27号

⑲ 出 願 人 帝国化工株式会社 大阪市大正区船町1丁目3番47号

⑳ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

明 細 書

1. 発明の名称

球状酸化チタンを含有してなるメイクアップ化粧料

2. 特許請求の範囲

粒径0.1 μ m～50 μ mの球状酸化チタンを配合したことを特徴としたメイクアップ化粧料

3. 発明の詳細な説明

本発明は球状酸化チタンを配合したメイクアップ化粧料に関するものである。メイクアップ化粧料に必要な特性として、つき(皮膚によく付着し、化粧くずれしにくい)、のび(なめらかな感じで、皮膚の表面をスムーズにのびる)、被覆力、吸収力(汗や皮脂の吸収)、化粧ばえ等があるが、従来二酸化チタンは被覆力の強い無機顔料として化粧品に配合されてきた。しかし、通常の二酸化チタンは粒子の形状が定まらず、皮膚への付着性が強すぎるため、実際に化粧料に配合し、使用した場合、粒子間および皮膚との摩擦抵抗が大きくな

り、のびが得られにくいという欠点があった。本発明者らは、実際に化粧料に配合された通常の二酸化チタンの全部あるいは一部を球状酸化チタンに置き代えることにより、上記欠点を克服し、つき、のび、被覆力の非常にすぐれた化粧料を得ることを可能にした。

本発明は、粒径0.1 μ m～50 μ mの球状酸化チタンを0.5～50重量%配合してなるメイクアップ化粧料に関するものである。

球状酸化チタンの粒径が0.1 μ m以下であるとのびの良い化粧料は期待できない。また粒径が50 μ m以上のものを配合した化粧料は被覆力が若干劣るとともに、化粧料の使用時においてざらついた違和感を与え、商品価値が著しく低下する。従って、のびのすぐれた化粧料を得るためには、粒径が0.1 μ m～50 μ mでなければならず、好ましくは1 μ m～20 μ mである。

本発明のメイクアップ化粧料に含有される球状酸化チタンの量は0.5～50重量%が好ましい。すなわち、球状酸化チタン含有量が増加するほど

のびの効果も増すが、その含有量が50重量%以上になると、含有量を上げてそののびの効果もさして変わらなくなるので不経済である。また、0.5重量%以下の含有量では球状酸化チタンの配合されていないものと殆ど変わらない。

本発明のメイクアップ化粧料に含有される球状酸化チタンは、例えば本出願人の特願昭59-144967号に記載された方法等により、チタニアゾルを噴霧乾燥して製造することができる。また、チタニアゾルに顔料用酸化チタンを配合したものの噴霧乾燥でも球状酸化チタンは製造でき、この球状酸化チタンは顔料用酸化チタンを配合していないものに比べて隠蔽力がすぐれている。

次に、本球状酸化チタンの製造例を示すとともに、その製造例で作った球状酸化チタンを配合したメイクアップ化粧料の実施例と、通常の酸化チタンを配合したメイクアップ化粧料の比較例とを示す。なお、配合割合はすべて重量部である。

1. 球状酸化チタンの製造例

① チタニアゾルの製法

を使用し、空気圧5kg/cm²で噴霧した。スプレーしたテフロン板を乾燥機に入れて、100℃で1時間乾燥後、酸化チタン球状体をはけてかき落とした。この球状体を900℃で2時間焼成し、1~10μm(平均粒径5μm)の球状酸化チタンを得た。

また、同じチタニアゾルをYAMATO型バルビスミニスプレーGB-21を用いて100℃で噴霧乾燥した後900℃で焼成しても球状酸化チタンはできた。この焼成物はテフロン板上噴霧で作ったものより、若干硬度は低下するが化粧料に適用する場合の効果については両方とも同程度であった。

II. メイクアップ化粧料の実施例と比較例

① パウダーファンデーションの実施例と比較例

実施例1 比較例1

成分(A)

タルク	20.0	20.0
マイカ	50.0	50.0
ステアリン酸亜鉛	5.0	5.0
着色顔料	5.0	5.0

TiO₂ 250g/lと遊離硫酸500g/lを含む硫酸チタニル溶液800mlを105℃に加熱し、別に三つ口フラスコ中で水を95℃に加熱し、攪拌しつつこの中へ上記硫酸チタニル溶液を50ml/minの割合で添加した。添加終了後加熱して2時間継続して酸化チタン加水分解させた。これを吸引口通した後、口過ケーキを温水1000ml中に分散させた。再び口別して、口過ケーキ570gを得た。このケーキを水700mlに分散させたスラリーのpHは1.3であった。このスラリーを攪拌しつつ濃アンモニア水を滴下して、pH6.5になるよう中和した。このものを再び吸引口通し、温水1000mlで水洗してケーキを充分圧縮脱水した。このケーキに濃塩酸を添加して解コウせしめ、pH1.5、TiO₂40%、半透明で流動性のあるチタニアゾルを得た。

② 球状酸化チタンの製造

上記方法で得たチタニアゾルに顔料用酸化チタンを15重量%配合したものをテフロン(フッ素樹脂)シート上に、いけうち社製のアキジェット

通常酸化チタン	-	10.0
球状酸化チタン	10.0	-

成分(B)

流動パラフィン	6.0	6.0
ラノリン	5.0	5.0
モノオレイン酸ソルビタン	2.0	2.0
香料	適量	適量

成分Aをヘンシェルミキサーで攪拌混合し、次に成分Bを加熱溶解した。これを成分Aに加え、攪拌混合する。これを粉碎機で粉碎し、金皿にプレス成型して製品とした。

② 油性ファンデーションの実施例と比較例

実施例2 比較例2

成分(A)

カルナウバロウ	2.0	2.0
セレシン	2.0	2.0
マイクロクリスタリンワックス	2.0	2.0
流動パラフィン	25.0	25.0
シリコンオイル	15.0	15.0
ラノリン	5.0	5.0

成分 (B)

マイカ	1 0.0	1 0.0
タルク	5.0	5.0
着色顔料	5.0	5.0
通常酸化チタン	1 0.0	3 0.0
球状酸化チタン	2 0.0	—

成分 A を 85℃ 以上に加熱溶解し、攪拌しながら、あらかじめブレンドした成分 B を少しづつ加えてよく分散した。その後 70℃ まで放冷し、香料を適量加えて金皿に充填し、常温まで放冷させ製品とした。

④ 粉白粉の実施例と比較例

実施例 3 比較例 3

成分 (A)

タルク	7 0.0	7 0.0
マイカ	2 0.0	2 0.0
着色顔料	適 量	適 量
通常酸化チタン	—	5.0
球状酸化チタン	5.0	—

成分 (B)

球状酸化チタン	1 5.0	—
---------	-------	---

成分 A を 80℃ に加熱溶解した。次に、成分 B を 85℃ に加熱溶解し、成分 A に少しづつ加えて乳化した。これを容器に充填し製品とした。

⑤ 非乳化性クリーム (グリースペイント) の実施例と比較例

実施例 5 比較例 5

成分 (A)

オリーブ油	5.0	5.0
ワセリン	5.0	5.0
流動パラフィン	2 0.0	2 0.0
合成エステル	4.0	4.0
界面活性剤	2.0	2.0
密ロウ	5.0	5.0

成分 (B)

着色顔料	適 量	適 量
通常酸化チタン	2 5.0	5 5.0
球状酸化チタン	3 0.0	—

成分 A を 80℃ に加熱溶解し、攪拌しながら成分 B を少しづつ加えてよく分散した。これを容器

流動パラフィン	5 0.0	5 0.0
---------	-------	-------

香料	適 量	適 量
----	-----	-----

成分 A をヘンシェルミキサーで攪拌混合し、次いで成分 B を混合し、成分 A に加えた。これを粉砕機で粉砕し製品とした。

④ 乳化ファンデーションの実施例と比較例

実施例 4 比較例 4

成分 (A)

流動パラフィン	3 0.0	3 0.0
セチルアルコール	2.0	2.0
ステアリン酸	1.0	1.0
パラフィンワックス	3.0	3.0
モノステアリン酸グリセリン	3.0	3.0
ポリオキシエチレン硬化シマシ油 (40 EO)	3.0	3.0

成分 (B)

精製水	3 5.0	3 5.0
プロピレングリコール	1 0.0	1 0.0
着色顔料	5.0	5.0
防腐剤	適 量	適 量
通常酸化チタン	—	1 5.0

に充填し製品とした。

次に、本発明の球状酸化チタン配合メイクアップ化粧料 (実施例 1~5) と通常酸化チタン配合メイクアップ化粧料 (比較例 1~5) との比較官能試験 (つき、のび、被覆力について) を行った。その結果を表にまとめた。

(以下余白)

(比較官能試験結果)	つきの評価	のびの評価	被覆力の評価	(人数)
メイクアップ化粧料 サンダル	A B C	A B C	A B C	
パウダー ファンデーション	19 20 11	45 5 0	11 31 8	
油性 ファンデーション	13 27 10	37 13 0	8 33 9	
粉 粉	14 32 4	50 0 0	13 25 12	
乳 化 ファンデーション	5 41 4	41 9 0	7 39 4	
非乳化性クリーム	6 38 6	48 2 0	5 42 3	

(評価) A: 実施例の方が比較例より良い。
B: どちらの方も悪くない。
C: 比較例の方が実施例より良い。
(パネラー50名)

表の結果より、球状酸化チタンを配合することによって、化粧料ののびが非常に改善されていることがわかる。つまり、従来のメイクアップ化粧料が、被覆力を出すためにのびを犠牲にしていたのに対し、本発明のメイクアップ化粧料はのびがあり、しかも被覆力を兼ね備えている化粧料であるといえる。

特許出願人 帝国化工株式会社
代理人 弁理士 赤岡 迪夫

手続補正書

補正の内容

昭和59年12月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第238763号

2. 発明の名称

球状酸化チタンを含有してなるメイクアップ化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名称 帝国化工株式会社

4. 代理人

住 所 大阪市東区淡路町2丁目40番地4
弘栄ビル

氏 名 (6036) 弁理士 赤岡 迪夫

5. 拒絶理由通知書の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

別紙のとおり

- 明細書第8頁第15行目の「シマシ油」とあるを、「ヒマシ油」と訂正する。

特許庁
59.12.10

特開昭61-118311(5)

手続補正書

補正の内容

昭和60年3月28日

1. 明細書第8頁第1行目の「50.0」「50.0」とあるを、それぞれ「5.0」「5.0」に訂正する。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第238763号

2. 発明の名称

球状酸化チタンを含有してなるメイクアップ化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 帝國化工株式会社

4. 代理人

住所 大阪市東区淡路町2丁目40番地4
弘栄ビル

氏名 (6036) 弁理士 赤岡 迪夫

5. 補正指令書の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

発明の詳細な説明

8. 補正の内容

別紙のとおり



Db

Opposition against the
European Patent 1 033 347 B1
Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.

Dr. Nicolaus ter Meer
Document D6



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09227122 A**

(43) Date of publication of application: **02.09.97**

(51) Int. Cl. C01G 23/04 C04B 38/00	
(21) Application number: 08061921 (22) Date of filing: 23.02.96	(71) Applicant: NATL INST FOR RES IN INORG MATER (72) Inventor: SASAKI TAKAYOSHI WATANABE JUN TSUTSUMI MASAYUKI

(54) **FLAKY TITANIUM OXIDE AND POROUS BODY AS
ITS AGGREGATE AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flaky titanium oxide useful as an additive to coating materials, cosmetics, resins or paper and a photocatalyst, etc., and having a high aspect ratio and a porous body having large specific surface area and having developed meso pore-macro pore as an aggregate of the flaky titanium oxide.

SOLUTION: A $K_2Ti_4O_9$ type compound having lamellar structure is brought into contact with an aqueous acid

solution to afford a laminar titanic acid powder having a composition of $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ [(n) is 0-2] and the powder is added to an amine aqueous solution, etc., and the mixture is stirred to release and disperse the crystal until a thickness of a nanometer level. The resultant titania sol is dried and further heated to produce the objective flaky or thin- strip-like flaky titanium oxide elongated in one direction. The titania sol is subjected to drying treatment for suppressing reaggregation of flaky particles in titania sol and then, further heated to produce the objective porous body of titanium oxide.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227122

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04			C 0 1 G 23/04	C
C 0 4 B 38/00	3 0 4		C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z

審査請求 有 請求項の数9 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-61921

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72) 発明者 佐々木 高義

茨城県つくば市竹園3-4-1 201棟304号

(72) 発明者 渡辺 遵

茨城県つくば市竹園3-33 734棟

(72) 発明者 堤 正幸

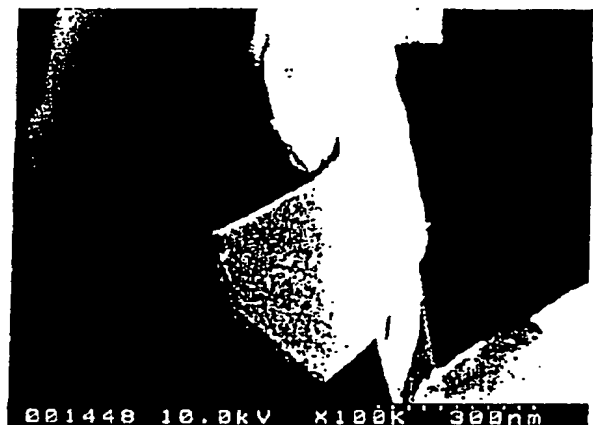
茨城県つくば市並木2-10-1 207棟206号

(54) 【発明の名称】 薄片状酸化チタンおよびその集合多孔体とそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗料、化粧品、樹脂または紙への添加材、光触媒等として有用な、アスペクト比の高い薄片状の形態を有する酸化チタンとその集合体としてのメソ孔~マクロ孔が発達した大きな比表面積を有する多孔体を提供する。

【解決手段】 $K_2Ti_2O_7$ 型層状構造化合物を酸水溶液と接触させて $H_2Ti_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n=0 \sim 2$) 組成の層状チタン酸粉末とし、次にこの粉末をアミン水溶液等に加えて攪拌し、結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させ、得られたチタニアゾルを乾燥させた後、さらに加熱して一方向に長く延びた薄片状または短冊薄片状の酸化チタンを製造する。また、チタニアゾル中の薄片状粒子の再凝集を抑制する乾燥処理を行った後、さらに加熱することによって酸化チタン多孔体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方向に長く延びた薄片状または短冊薄片状の形態を有することを特徴とする薄片状酸化チタン。

【請求項2】 厚みがナノメートルレベルの請求項1の薄片状酸化チタン。

【請求項3】 液媒体中において層状四チタン酸の粉末の結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させ、得られたチタニアゾルを乾燥後に加熱して薄片状または短冊薄片状の形態を有する酸化チタンを製造することを特徴とする薄片状酸化チタンの製造方法。

【請求項4】 層状四チタン酸は、 $H_2Ti_4O_{10} \cdot nH_2O$ ($n=0\sim 2$) の組成を有し、 $K_2Ti_4O_{10}$ 型層状構造化合物から導かれたものである請求項1の製造方法。

【請求項5】 $K_2Ti_4O_{10}$ 型層状構造化合物を酸処理して層状四チタン酸粉末を生成させ、次にこの粉末を塩基と混合して攪拌し、結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させる請求項3または4の製造方法。

【請求項6】 請求項1または2の酸化チタンの集合体からなることを特徴とする酸化チタン集合多孔体。

【請求項7】 比表面積が $40\sim 110 m^2/g$ であり、細孔径が $2\sim 100 nm$ のメソ孔からマクロ孔が発達した表面特性を持つ請求項6の酸化チタン集合多孔体。

【請求項8】 請求項3のチタニアゾルを、薄片粒子の再凝集を抑制する乾燥処理した後、さらに加熱して酸化チタン集合多孔体を製造することを特徴とする酸化チタン集合多孔体の製造方法。

【請求項9】 再凝集を抑制する乾燥処理として、真空凍結乾燥を行う請求項8の酸化チタン集合多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、薄片状酸化チタンおよびその集合多孔体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、顔料、塗料、化粧品、またナイロン等の樹脂や白色紙等への添加材、さらに触媒等の光機能性材料として有用な、薄片状酸化チタンおよびその集合である多孔体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、酸化チタンの製造方法としては、塩化チタンを気相で高温酸化するか、または硫酸チタン、チタンアルコキシド等を加水分解して得られるゲルを加熱することによって酸化チタンを製造する方法等が知られている。しかしながら、これら従来の方法で製造されたものは、球形微粒子の集合体であり、細孔を有するものは少ない。細孔を有するものであっても、その平均細孔径は最大 $20 nm$ 程度である。

【0003】 また、酸化チタンはその白色性、紫外線遮断能という特徴を生かし、塗料、化粧品、さらには樹脂または紙への添加材等として広く用いられているが、これらは従来の方法で製造された等方性球状の微粒子を利用しているため、塗布性、密着性、分散性等に問題があった。この発明は、以上通りの事情を鑑みてなされたものであり、酸化チタンを塗料、化粧品、さらには樹脂または紙への添加材等に用いた場合、塗布性、密着性、分散性等を改善することが可能であり、さらに、光触媒等としても応用可能な、非球形の新しい酸化チタンとその製造方法等を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記の課題を解決するものとして、一方向に長く延びた薄片状または短冊薄片状の形態を有することを特徴とする酸化チタンと、その集合体からなる酸化チタン多孔体を提供する。そしてまた、この発明は、上記の薄片状酸化チタンの製造方法として、液媒体中において層状四チタン酸の粉末の結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させ、得られたチタニアゾルを乾燥後に加熱して薄片状または短冊薄片状の形態を有する酸化チタンを製造することを特徴とする薄片状酸化チタンの製造方法と、その態様としての、層状四チタン酸は、 $H_2Ti_4O_{10} \cdot nH_2O$ ($n=0\sim 2$) の組成を有し、 $K_2Ti_4O_{10}$ 型層状構造化合物から導かれたものであることや、層状四チタン酸粉末を生成させ、次にこの粉末をアミン等の塩基水溶液等と混合して攪拌し、結晶をナノメートルレベルの厚さまで剥離分散させ、得られたチタニアゾルを乾燥した後、さらに加熱すること等をも提供する。

【0005】 そしてこの発明は、上記したチタニアゾルを、薄片粒子の再凝集を抑制するための乾燥処理した後、さらに加熱して酸化チタン多孔体を製造することを特徴とする酸化チタン集合多孔体の製造方法をも提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】 この発明は、上記の通りの構成からなるものであるが、一方向に長く延びた薄片状または短冊薄片状の形態を有する酸化チタン、並びにその集合体としての酸化チタン多孔体は、これまでの技術としては全く知られていないものであつて、酸化チタンの新しい応用を拓くものである。

【0007】 このような薄片状または短冊薄片状の形態を持つ酸化チタンは、より詳しくは、たとえばナノメートルレベルの厚みを持ち、具体的には、厚さが $20 nm$ 前後のアスペクト比の高い薄片状の形態を有するもの等として提供される。そして、さらに、この発明では、これらの薄片状または短冊薄片状の酸化チタンはその集合体としての多孔体に変換され、非常に特異的な形状としての、たとえば、メソ孔～マクロ孔が発達した大きな比表面積を有する酸化チタンの多孔体が提供される。

<A>薄片状酸化チタン特徴

この発明の酸化チタンは一方向に長く延びた薄片状または短冊薄片状の形態を有することが特徴であって、図1にその代表例を示したように非常に薄い(厚さ:10~30nm)薄片が明瞭に認められる。これは、従来より工業的に生産されている酸化チタンはその大部分が球状粒子であることを考えると、極めて特徴的な点である。このようなこの発明の酸化チタンは、より代表的には、 $K_2Ti_2O_7$ 型層状構造化合物を出発物質に用いて層状四チタン酸 $H_2Ti_2O_7 \cdot nH_2O$ を経由して得られる。ただ、 $K_2Ti_2O_7$ 等の四チタン酸塩はしばしば針状形態の粉末として得られることがあり、その場合には最終生成物である酸化チタンは図1の電子顕微鏡写真から明瞭に読み取れるように短冊薄片状の特徴的な形態になる。薄片の横方向サイズは、出発物質の四チタン酸カリウムの微結晶の大きさに依存することになる。ちなみに針状結晶の大きさは合成温度、時間、手法により制御することが可能で、通常の固相合成法では長さ10 μm 程度、フラックス法では100 μm 以上のものが得られる。最終生成物はこれら微結晶の剥片よりなる短冊状の形態を有するものが主体となるが、合成プロセスの途中で破断されたと考えられる明瞭な短冊状形態を示さない薄片状酸化チタンも一部混入、存在する。この発明の酸化チタンにはこれらのものも含まれることは言うまでもない。

【0008】この発明の発明者らは先に別種の層状チタン酸化物(チタン酸セシウム: $Cs_2Ti_2O_7$)から水素型物質 $H_2Ti_2O_7 \cdot nH_2O$ を導き、この発明と同様な剥離-乾燥-加熱するという手順に従って薄片状酸化チタンを製造することを提案しているが、この場合の薄片状チタンはほぼ正方形に近い形状を有している。これに対し、この発明のものは一方向に長く延びた短冊状である点が本質的に異っており、さらにこの発明では剥離用層状物質として四チタン酸カリウム($K_2Ti_2O_7$)型化合物を用いることが可能なため、その原料(炭酸カリウム等)が先の発明(炭酸セシウム等)に比べて非常に手に入りやすいこと、安価であることが工業的製造プロセスを想定した場合の大きな利点である。

【0009】酸化チタンはその白色性、紫外線遮断能という特徴を生かして塗料、化粧品、さらには樹脂や紙への添加材等として広く用いられている。しかし従来では球状粒子からなる粉末を利用しているため、塗布性、密着性、分散性に問題があった。これに対してこの発明の酸化チタンは前記のとおりの特有の薄片状の形態を有しているためこれまでの問題点が改善される。特にナノメートルオーダーの非常に薄い厚みを有しているため、紫外線カット効果、展延性に優れた化粧品原料として期待される。

【0010】製造方法

この発明の酸化チタンの合成には、 $K_2Ti_2O_7$ 型層状構造を有する化合物を出発物質として好適に利用する。これを酸水溶液に接触させることにより水素型 $H_2Ti_2O_7 \cdot nH_2O$ を導く。この化合物を適当な塩基、たとえばアミン水溶液(テトラブチルアンモニウム水酸化物: $(C_4H_9)_4NOH$ 、テトラメチルアンモニウム水酸化物: $(CH_3)_4NOH$ 、テトラエチルアンモニウム水酸化物: $(C_2H_5)_4NOH$ 、テトラプロピルアンモニウム水酸化物: $(C_3H_7)_4NOH$ 、 n -エチルアミン: $C_2H_5NH_2$ 、 n -プロピルアミン: $C_3H_7NH_2$ 、1-アミノ2-エタノール: $CH_3NH_2-CH_2OH$ 、1-アミノ3-プロパノール: $CH_3NH_2-CH_2-CH_2OH$ 等)に加えて激しく攪拌すると乳白色に懸濁したゾル溶液が得られる。このチタニアゾルを乾燥すると白色のゲル状固体が残る。このゲル状物質はアミン、水を含んでいるので400℃以上に加熱して目的の酸化チタンに変換する。加熱処理温度が400℃付近ではほぼ無定形、500~1000℃ではアナターゼ型、1100℃以上ではルチル型が主体となる結晶構造をとるものが得られる。

【0011】以上のプロセスでは次に述べるような組成、結晶構造および微細組織の変化が起こる。まずアミン水溶液等の中で攪拌することにより、図2に示したように層状四チタン酸 $H_2Ti_2O_7 \cdot nH_2O$ はその結晶構造の基本単位である層 $Ti_2O_7^{2-}$ (厚み:約1nm)一枚一枚もしくはそれに近いレベルまで剥離し、水中に分散する。これを乾燥するとその過程である程度層が再凝集して(10~20枚)ゲルを生成する。このゲルは層状四チタン酸を剥離させる試薬として用いたアミンおよび水が層と層の間にはさまった一種の層間化合物である。このような積層再凝集の結果、生成したゲルは短冊状の薄片が絡まりあった複雑な微細組織を有している。

【0012】次にこれらのゲルを加熱すると100~500℃で水、アミンが層間より脱離する。それに伴って層状構造は完全につぶれ、組成的には TiO_2 に移行する。この加熱処理工程後も、処理前のゲルの微細組織を基本的には保持しており、図1に示したように、厚み20nm内外の非常に薄い短冊状の形態を有している。

多孔体特徴

この発明の酸化チタン集合多孔体は数十~百 $m^2 g^{-1}$ という大きな比表面積を有するうえに、細孔径にして2~100nmの広い範囲に及ぶメソ孔-マクロ孔が発達した特異な表面特性を有している。これまでの工業プロセスによっても高比表面積を有する酸化チタンが製造されているが、これらは球状微粒子の集合体であり、細孔を有するものは少ない。一部細孔を有するものでもその平均細孔径は最大20nm程度のものである。一方、この

発明の酸化チタン集合多孔体の上記のような特徴は薄片が複雑に絡み合った微細組織によるところが大きい。すなわち薄片が無秩序に積み重なった間隙が細孔として働いていると推測される。

【0013】このような特徴を持った多孔体に関しては多様な用途が期待されるが、そのひとつが光触媒としての応用である。酸化チタンはバンドギャップ3 eVの半導体であるため、400 nm以下の波長の光を吸収して正孔と伝導電子を生じ強力な酸化・還元力を発揮する。最近特にクリーンエネルギー、環境浄化といった観点から水から水素、酸素ガスを発生させたり、有害物質や悪臭の分解さらには殺菌に利用することを目指した研究が活発に進められている。一般に触媒反応活性は比表面積/細孔分布に密接に関連していることが知られているが、発明による酸化チタン多孔体はこれまで研究されてきた酸化チタンとはその表面特性が全く異なることから、特異な触媒能を発揮する期待が高い。

【0014】製造方法

この発明の多孔体は基本的には前記のとおりの手順で製造することができる。ただ、より良質の多孔体を得るためには乾燥、加熱の両工程については、まず乾燥では酸化チタン薄片の集合状態が影響を受け、たとえばゾルを一旦凍らせたのち、いわゆる真空凍結乾燥して得たゲルは単純乾燥させたものに比べて綿状で軽く、多孔質的な外見を呈する。実際それらを加熱して酸化チタンに変換したものでその品質は保たれ前者の方が比表面積、細孔特性も優れている。一方加熱処理工程によっても多孔体としての性能を制御することができる。すなわち処理温度が高くなるにつれて比表面積は減少する。またその際小さな細孔はつぶれてより大きな孔が発達する傾向が見られる。

【0015】

【実施例】

次に実施例によりさらに詳しくこの発明について説明する。

実施例

炭酸カリウム (K_2CO_3) と二酸化チタン (TiO_2) を1:4のモル比に混合し、900℃で24時間焼成することにより四チタン酸カリウム ($K_2Ti_4O_{12}$) を合成した。この粉末を1規定の塩酸水溶液中で3日間攪拌した後、濾過、風乾して層状構造四チタン酸 ($H_2Ti_4O_{12} \cdot nH_2O$) を得た。

【0016】このチタン酸粉末0.5 gをテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液100 cm³ (濃度: 0.1 mol/dm³) に加えシェーカーで150 rpm程度

の振盪を行なうことによりチタニアゾルを導いた。このゾルを冷凍庫中 (-30℃) で凍結せしめ、真空凍結乾燥を行なったところ綿状のゲルが生成した。そのX線回折図形を調べた結果、図3(a)に示したように、層間距離が1.86 nmの相の生成が確認され、これはテトラブチルアンモニウムイオンおよび水がチタン酸の層と層の間に取り込まれた一種の層間化合物であると同定された。

【0017】次に得られたゲルを加熱したところ、図4にも示したが、50~500℃の間で水、続いてアミンの脱離に伴う約35%の重量減少が起こりそれ以上の温度では一定となった。組成的には重量減少が終了した時点で酸化チタンに移行したと考えられる。図3(b)

(c)のX線回折図形から明らかなように、この加熱処理によって層状構造が崩壊しいったんほぼ無定形になった後、温度を高くするにつれて、アナターゼとして結晶化する(700℃以下ではトレースレベルのTiO₂ (B)を含む)ことが判明した。

【0018】合成した酸化チタンは綿状の多孔体的な外見を呈し、その微細組織を走査型電子顕微鏡で観察したところ図1に示すようにナノメートルオーダーの厚みの短冊状薄片が絡まりあっていることが確認された。

【0019】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明したとおり、薄片状の形態を有する酸化チタンと、さらに、大きな比面積を有する多孔体が提供される。薄片状酸化チタンは、従来の酸化チタンを塗料、化粧品、さらには樹脂または紙への添加材等として利用する場合に問題となっていた塗布性、密着性、分散性を改善するものと期待される。さらに、酸化チタン多孔体は、光触媒等としての応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄片状酸化チタンの走査型電子顕微鏡像を示した図面に代わる写真である。なお、加熱処理温度: 600℃である。

【図2】層状四チタン酸 $H_2Ti_4O_{12} \cdot nH_2O$ の結晶構造を示した模式図である。Ti、八面体が連鎖してできたホスト層 Ti_4O_{12} の間に水分子およびオキソニウムイオン (O)、水酸基 (矢印) を含む。

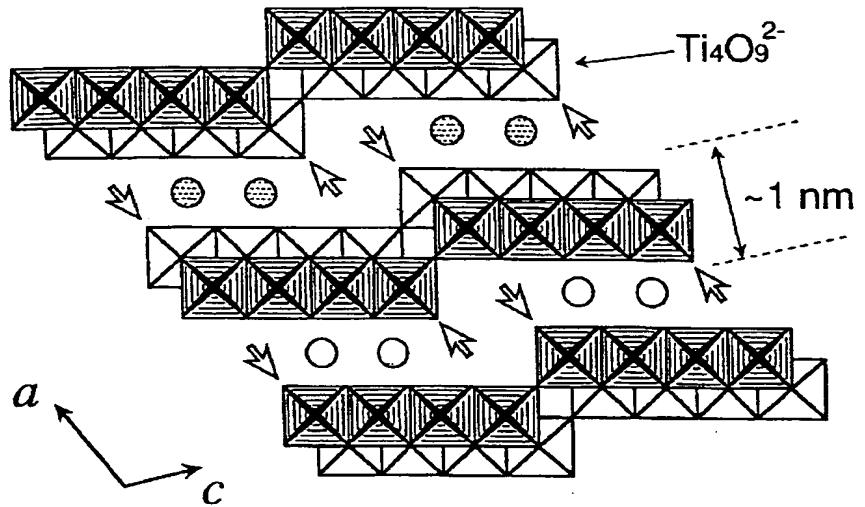
【図3】チタニアゾルの凍結乾燥体の加熱処理によるX線回折図形の変化を示した図である。(a)凍結乾燥体 (b)400℃ (c)700℃を示し、BはTiO₂ (B)、Aはアナターゼを示す。

【図4】チタニアゾルの凍結乾燥体の重量示差熱分析曲線図である。昇温速度: 10℃/分である。

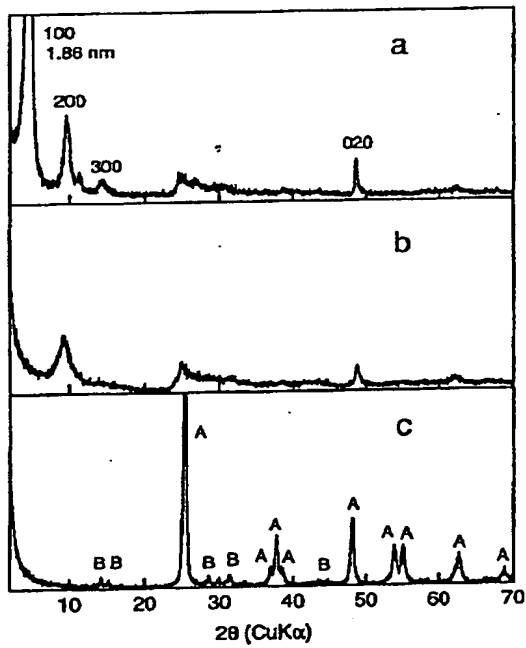
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

